Bestimmung des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ von chemisch reinem Stickstoff.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen

Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Heinrich Rathjen

aus Bremen.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Marburg a. L. 1915.

Buchdruckerei Robert Noske, Borna-Leipzig.

Von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg angenommen am 1. Mai 1914.

Berichterstatter: Prof. Dr. F. Richarz.

Dem Andenken meines sel. Vaters
in dankbarer Verehrung gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556035_0124

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Allgemeiner Teil.

I. Anlaß zur vorliegenden Arbeit. Bisherige Untersuchungen über das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ des Stickstoffs 1

II. Die theoretische Ableitung der Beziehung zwischen der Schallgeschwindigkeit und dem Verhältnis der spezifischen Wärmen eines Gases aus der hydrodynamischen Gleichung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Berücksichtigung der van der Waalsschen Zustandsgleichung für nichtideale Gase 6

B. Spezieller Teil.

I. Die Methode der relativen Messung. Ableitung eines $\varkappa$-Wertes für Luft aus den bisherigen Bestimmungen 12

II. Die benutzte Apparatur:
- a) Die Meßapparatur 18
- b) Der Tongenerator 21

III. Die benutzten Gase:
- a) Stickstoff:
  - 1. Darstellung 26
  - 2. Reinigung 29
- b) Luft 32

IV. Vorversuche 33

V. Die endgültigen Versuche. Resultat 35

VI. Die Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes unter Berücksichtigung der van der Waalsschen Zustandsgleichung 37

A. Allgemeiner Teil.

I. Anlaß zu vorliegender Arbeit. Bisherige Untersuchungen über das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ des Stickstoffs.

Dem Anlaß zu vorliegender Arbeit liegt in erster Linie der Umstand zugrunde, daß Bestimmungen des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen, $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ speziell des Stickstoffs bisher nur in beschränktem Maße angestellt worden sind, und daß die aus diesen Untersuchungen resultierenden Werte noch verhältnismäßig große Schwankungen aufweisen.[1]) Dabei ist es, abgesehen von dem allgemeinen Interesse, welches an sich schon eine möglichst genaue Kenntnis derartiger physikalischer Konstanten bedingt, für die aus dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie zuerst von Julius Robert Mayer dem Sinne nach abgeleitete Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents[2]) wünschenswert, dieser Berechnung Werte für die beiden spezifischen Wärmen c_p und c_v bezw. für die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p und für das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ zugrunde legen zu können, deren Richtigkeit irgendwelchen Zweifeln nach Möglichkeit überhoben ist.[3])

---

[1]) vgl. Tabelle S. 6.

[2]) J. R. Mayer, Die Mechanik der Wärme, herausgegeben von J. Weyrauch, Stuttgart 1893, S. 29.

[3]) F. Richarz, Sitzungsber. d. Gesellsch. zur Beförd. d. gesamt. Naturw. zu Marburg 1912 S. 145; W. Escher, Diss. Marburg 1912 S. 5; W. Escher, Annalen der Physik 1913 Bd. 42 S. 762.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme c_p von chemisch reinem Stickstoff ist bereits vor mir im hiesigen Physikalischen Institut von H. Everts[1]) in den Jahren 1907—1909 ausgeführt worden. Everts berechnet in seiner Arbeit mit Hilfe des bei ca. 21° C experimentell von ihm bestimmten Wertes $c_p = 0{,}2429$ aus der schon erwähnten von Julius Robert Mayer aufgestellten Beziehung

$$J(c_p - c_v) = R,$$[2])

wo J das mechanische Äquivalent der Wärme, c_p und c_v die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck bezw. bei konstantem Volumen und R die Gaskonstante bedeuten, zunächst c_v und dann weiter das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen des Stickstoffs, und findet den Wert $\varkappa_{N_2} = 1{,}412$. Außer diesem durch Rechnung gefundenen $\varkappa$-Wert für Stickstoff, der auf den ersten Blick mit Rücksicht auf den nach der Boltzmannschen Theorie[3]) für zweiatomige Gase geforderten Wert $\varkappa = 1{,}400$ recht hoch erscheint, liegt noch ein berechneter Wert aus allerjüngster Zeit vor, der besser mit der Theorie übereinstimmt. Scheel und Heuse[4]) berechneten 1913 mit Hilfe des von ihnen bestimmten Wertes für die spezifische Wärme des Stickstoffs bei konstantem Druck $c_p = 0{,}2492$ unter Zugrundelegung der Zustandsgleichung von D. Berthelot $\varkappa_{N_2} = 1{,}400$. Die übrigen noch bekannten Werte für das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Stickstoffs sind direkt experimentell bestimmt. Sie mögen im folgenden kurz besprochen sein.

Die beiden ältesten dieser Untersuchungen sind von

---

[1]) H. Everts, Diss. Marburg 1911.

[2]) H. v. Helmholtz Bd. 6: Theorie der Wärme, herausgegeben von F. Richarz, S. 185.

[3]) L. Boltzmann, Sitzungsber. der Wiener Akad. der Wiss., Mathemat. Kl. (2. Abt.) 1876 Bd. 74 S. 553.

[4]) Scheel u. Heuse, Ann. d. Phys. 1913 Bd. 40 S. 484.

den französischen Physikern Masson[1]) und Cazin[2]) ausgeführt worden, die schon in den Jahren 1858 bezw. 1862 das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen des Stickstoffs sowie verschiedener anderer Gase bestimmten. Beide Forscher wendeten bei ihren Versuchen die Methode von Clément und Désormes an, und zwar erhielt Masson für dieses Verhältnis bei Stickstoff den Wert $\varkappa = 1{,}405$, während Cazin $\varkappa_{N_2} = 1{,}41$ fand. Ohne der grundlegenden Bedeutung dieser beiden Werte für die damalige Zeit irgendwie Abbruch zu tun, darf man ihnen im Hinblick auf die neuesten, mit den modernsten Hilfsmitteln durchgeführten Forschungsmethoden doch nicht so große Genauigkeit zusprechen, daß sie heute noch bei einem Vergleich mit neueren Werten besondere Berücksichtigung finden könnten.

Alle folgenden Versuche, die mit Stickstoff gemacht wurden, fallen in die neueste Zeit, datieren also mindestens über 40 Jahre später. Von diesen ist leider keiner mehr nach der Methode von Clément und Désormes ausgeführt worden, was bei der Verbesserung, die diese Methode in bezug auf Präzision erfahren hat, vielleicht wünschenswert wäre.[3]) Die neueren Versuche mit Stickstoff basieren sämtlich auf der von Laplace[4]) aufgestellten Beziehung zwischen $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ und der Schallgeschwindigkeit u, die sich folgendermaßen ausdrücken läßt:

---

[1]) Masson, Ann. de chim. et de phys. 3. sér. 53 S. 257 ff.

[2]) A. Cazin, Ann. de chim. et de phys. 3. sér. 66 S. 206—295, Paris 1862; Fortschr. d. Phys. 18 S. 311—314, 1862.

[3]) vgl. z. B. Lummer u. Pringsheim, Ann. d. Phys. 1898 Bd. 64 S. 555; Moody, Phys. Zeitschr. 1912 Bd. 13 S. 383—388; E. Höhne, Diss. Breslau 1913.

[4]) Kundt, Pogg. Ann. 1866 Bd. 127 S. 497, 1869 Bd. 135 S. 337 und 527, 1866 Bd. 128 S. 337, 496.

$$u = \sqrt{\varkappa \frac{p}{\varepsilon}},$$

worin p den Druck und ε die Dichte des betreffenden Gases bedeuten. Auch die nach dieser Methode bestimmten Werte für $\varkappa$ seien im folgenden kurz kritisiert. Zunächst kommt die Arbeit von S. Valentiner[1]) in Betracht. Valentiner machte allerdings keine absolute Bestimmung, sondern führte relative Messungen aus, indem er die Schallgeschwindigkeit im Stickstoff bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck mit der in Stickstoff bei sehr tiefen Temperaturen und verschiedenen Drucken verglich. Scheel und Börnstein[2]) berechneten aus den Angaben Valentiners das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen des Stickstoffs bei -192° C mit $\varkappa = 1{,}45$, wobei sie dasselbe Verhältnis bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck offenbar mit $\varkappa = 1{,}405$ annahmen (s. S. Valentiner, Ann. d. Phys. 1904 Bd. 15 S. 105).

Ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen hat O. Buckendahl[3]) dieses Verhältnis für reinen Stickstoff mittels relativer Messungen nach der Quinckeschen Interferenzmethode bestimmt. Buckendahl machte seine Messungen bei den Temperaturen 0°, 500° und 960° C und fand eine geringe Abnahme von $\varkappa$ mit steigender Temperatur. Bei 0° C findet er $\varkappa_{N_2} = 1{,}410$, wobei er für Luft den von Stevens bestimmten Wert $\varkappa_{\text{Luft}} = 1{,}4006$ benutzte; die beiden anderen Werte sind der Vollständigkeit halber in der Tabelle I mit angeführt.

Von besonderem lokalen Interesse für die vorliegende Arbeit sind die Untersuchungen von E. Rohlf[4]) über das

---

[1]) S. Valentiner, Ann. d. Phys. 1904 Bd. 15 S. 74—106.

[2]) Landolt u. Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, Berlin 1912, S. 775.

[3]) O. Buckendahl, Diss. Heidelberg 1906.

[4]) E. Rohlf, Diss. Marburg 1909.

Verhältnis der spezifischen Wärmen von Stickstoff, da der auch im hiesigen Institut hervorgegangene Rohlfsche Wert von allen übrigen erheblich abweicht. Rohlf verfuhr bei seinen Untersuchungen nach der Kundtschen Methode der Staubfiguren. Das Hauptinteresse bei seiner Arbeit fällt aber auf den Wert für Sauerstoff. Diesen fand Rohlf abnorm hoch, nämlich $\varkappa_{O_2} = 1{,}450$, was dann zu interessanten Ergebnissen weiterer Nachforschungen[1]) führte. Nebenbei fand Rohlf für reinen Stickstoff $\varkappa_{N_2} = 1{,}3886$ und für atmosphärischen Stickstoff $\varkappa = 1{,}3895$; beide Werte erscheinen allen anderen bisher gefundenen Werten gegenüber zu niedrig. Die vermutliche Ursache dieser Abweichung ist wohl in der Darstellung sowie in der ungenügenden Reinigung des Stickstoffs zu suchen, worauf S. 28 u. 31 noch näher eingegangen ist. Sein Wert kann daher nicht berücksichtigt werden.

Schließlich möchte ich nicht verfehlen, noch einen $\varkappa$-Wert für Stickstoff anzuführen, der sich bei Travers[2]) findet. Travers gibt das Verhältnis der spezifischen Wärmen von chemisch reinem Stickstoff mit $\varkappa = 1{,}414$ an. Leider war es mir auf keine Weise möglich, festzustellen, worauf sich diese Angabe stützt, da ein Literaturvermerk hierüber nicht zu finden ist. Hiermit ist die Zahl der bis zum augenblicklichen Zeitpunkt bekannten Werte für das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen des Stickstoffs erschöpft. Sie sind mit Ausnahme des Rohlfschen Wertes in der folgenden Tabelle zu besserer Übersicht noch einmal kurz zusammengestellt:

---

[1]) K. H. Küster, Diss. Marburg 1911, S. 36–40; W. Küpper, Diss. Marburg 1912, Ann. d. Phys. 1914 Bd. 43 S. 905; R. Ludwig, Diss. Marburg 1913.

[2]) M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen S. 309.

Tabelle I.

Forscher	Zeit	Methode	Temperatur	$\varkappa_{N_2}$
Masson	1858	Clément und Désormes	Zimmertemp.	1,405
Cazin	1862		0°—100°	1,41
Valentiner . .	1904	Schallgeschwindigkeit	—192°	1,45
			0°	1,410
Buckendahl . .	1906		500°	1,4087
			960°	1,4021
Everts	1910	berechnet	—	1,412
Scheel u. Heuse .	1913	berechnet	20°	1,400
Travers. . . .	—	—	—	1,414

II. Die theoretische Ableitung der Beziehung zwischen der Schallgeschwindigkeit und dem Verhältnis der spezifischen Wärmen eines Gases aus der hydrodynamischen Gleichung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Berücksichtigung der van der Waalsschen Zustandsgleichung für nichtideale Gase.[1])

Die einfache Gleichung für die Schallgeschwindigkeit, welche von Laplace[2]) aufgestellt wurde, lautet

$$u = \sqrt{\varkappa \frac{p}{\varepsilon}}, \qquad (1)$$

wo u die Schallgeschwindigkeit, $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Gases bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen $\frac{c_p}{c_v}$, p den Druck und ε die Dichte bedeuten. Diese Gleichung ist hervorgegangen aus der allgemeingültigen, nur der Beschränkung auf sehr kleine

[1]) Für diesen Abschnitt benutzte Literatur: H. v. Helmholtz Bd. 6: Theorie der Wärme, herausgegeben von F. Richarz 1903; Clausius, Mechanische Wärmetheorie Bd. 1, Braunschweig 1887; Los, Diss. Leyden 1897.

[2]) vgl. S. 3 Anm 4.

relative Druckänderungen bezw. Dilatationen unterworfenen hydrodynamischen Gleichung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit

$$u = \sqrt{\frac{dp}{d\varepsilon}}, \qquad (2)$$

welche auf den schon von Newton für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Schallwellen als bedeutsam erkannten Druck- und Dichtigkeitsänderungen beruht, die infolge der Verdichtungen und Verdünnungen hervorgerufen werden. Der Berechnung des Differentialquotienten $\frac{dp}{d\varepsilon}$ hatte Newton aber das Mariottesche Gesetz zugrunde gelegt, indem er $p = \text{konst. } \varepsilon$ setzte und durch die Differentiation dieses Ausdrucks

$$dp = \text{konst. } d\varepsilon$$

fand, daß $\frac{dp}{d\varepsilon} = \frac{p}{\varepsilon}$ sei, wodurch (2) die Form annahm

$$u = \sqrt{\frac{p}{\varepsilon}}.$$

Der so auf Grund des Mariotteschen Gesetzes berechnete Wert der Schallgeschwindigkeit stimmt mit den Erfahrungstatsachen nicht überein, was darauf zurückzuführen ist, daß die Dichtigkeitsänderungen nicht bei konstanter Temperatur, wie sie das Mariottesche Gesetz voraussetzt, stattfinden, sondern daß bei jeder Verdichtung eine Erhöhung und bei jeder Verdünnung eine Erniedrigung der Temperatur eintritt. Diese Temperaturänderung verursachte nun ihrerseits wieder eine Druckänderung. Da bei Schallwellen die Verdichtungen und Verdünnungen außerordentlich schnell aufeinander folgen und ein Wärmeaustausch kaum möglich ist, so kann man diese Zustandsänderungen als rein abiabatische betrachten, d. h. als solche Druck- bezw. Volumänderungen, bei denen Wärme weder von außen zugeführt wird, noch nach außen verloren geht. Benutzt man daher zur Berechnung des in (2) vorkommenden Differentialquotienten die Grundgleichung der Thermodynamik

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial U}{\partial v} dv + p\,dv, \tag{3}$$

so hat man in (3) $dQ = 0$ zu setzen, da bei adiabatischen Zustandsänderungen eine Wärmeänderung nicht stattfindet. Wir formen (2) zunächst noch um, indem wir $\varepsilon = \frac{1}{v}$ setzen, wo v das spezifische Volumen des Gases bedeutet. Es ist dann $d\varepsilon = -\frac{dv}{v^2}$, was in (2) eingesetzt ergibt

$$u = \sqrt{-v^2 \left(\frac{dp}{dv}\right)_{dQ=0}}. \tag{4}$$

Da mit der Volumveränderung eine Temperaturveränderung Hand in Hand geht, die, wie oben erwähnt, eine Druckänderung zur Folge hat, so können wir die Beziehung aufstellen

$$dp = \frac{\partial p}{\partial v} \cdot dv + \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta. \tag{5}$$

Setzen wir hierin den aus (3) für $dQ = 0$ sich ergebenden Wert

$$d\vartheta = -\frac{\frac{\partial U}{\partial v} + p}{\frac{\partial U}{\partial \vartheta}} \cdot dv$$

ein, so erhalten wir aus (5)

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_{dQ=0} = \frac{\partial p}{\partial v} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\frac{\partial U}{\partial v} + p}{\frac{\partial U}{\partial \vartheta}}. \tag{6}$$

Unter Berücksichtigung dieses Wertes $\left(\frac{dp}{dv}\right)_{dQ=0}$ erhält (4) folgende Form

$$u = \sqrt{v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\frac{\partial U}{\partial v} + p}{\frac{\partial U}{\partial \vartheta}} - \frac{\partial p}{\partial v} \right)}. \tag{7}$$

Zwecks weiterer Umformung dieser Gleichung für die Schallgeschwindigkeit wollen wir von den soeben vorausgesetzten rein adiabatischen vorübergehend zu allgemeinen

Zustandsänderungen zurückkehren, um c_p und c_v in Gleichung (7) einführen zu können. Wir nehmen zunächst an, daß bei unserer in (3) ausgedrückten Zustandsänderung zunächst das Volumen konstant bleiben soll. Es trete also keine Volumänderung ein, es sei $dv = 0$. Gleichung (3) nimmt dann folgende Gestalt an

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta. \tag{8}$$

Diese Gleichung (8) drückt aus, daß die der Masseneinheit des Gases zur Temperatursteigerung um $d\vartheta$ zuzuführende Wärmemenge gleich dQ ist, denn für alle Körper gilt die Beziehung[1])

$$dQ = m \cdot c \cdot d\vartheta, \tag{9}$$

wo m die Masse und c die spezifische Wärme des Körpers bedeuten. Aus (8) und (9) ergibt sich für $m = 1$

$$c_v = \frac{\partial U}{\partial \vartheta}, \tag{10}$$

worin der Index v darauf hinweisen soll, daß wir das Volumen als konstant angenommen haben. c_v ist also die spezifische Wärme bei konstantem Volumen.

Nehmen wir nun weiter an, daß bei der betrachteten Zustandsänderung (3) der Druck konstant bleibe, daß also $dp = 0$ sei, so ergibt sich aus (5)

$$dv = -\frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}} \cdot d\vartheta.$$

Unter Berücksichtigung dieses Wertes von dv nimmt Gleichung (3) folgende Form an:

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta - \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right) \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}} d\vartheta. \tag{11}$$

---

[1]) H. v. Helmholtz Bd. 6: Theorie der Wärme, Herausgeber F. Richarz, S. 17.

Auch hier gilt wieder Gleichung (9); der Faktor von $d\vartheta$ bedeutet also wieder wie in (8) die spezifische Wärme der Masseneinheit für die Wärmezufuhr dQ, aber diesmal bei konstantem Druck, also c_p. Es ist also:

$$c_p = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} - \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right) \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}}. \tag{12}$$

Dividieren wir nun (12) durch (10), so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \varkappa = \frac{c_p}{c_v} &= 1 - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right)\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial U}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial p}{\partial v}} \\ \text{oder} \\ (1 - \varkappa)\frac{\partial p}{\partial v} &= \frac{\frac{\partial U}{\partial v} + p}{\frac{\partial U}{\partial \vartheta}} \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \end{aligned}\right\}. \tag{13}$$

Dies in (7) eingesetzt, ergibt

$$u = \sqrt{-v^2 \cdot \varkappa \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta}. \tag{14}$$

Diese Gleichung für die Schallgeschwindigkeit hat allgemeine Gültigkeit für alle isotropen Körper. Sie geht in (1) über für vollkommene Gase, welche dem Gesetz von Mariotte unterliegen, da für diese bei konstanter Temperatur wieder die Beziehung $p\,v = \frac{p}{\varepsilon} = \text{const.}$ gilt, woraus man durch partielle Differenziation erhält

$$-v^2 \frac{\partial p}{\partial v} = \frac{p}{\varepsilon}.$$

Dies in (14) eingesetzt, ergibt für die Schallgeschwindigkeit in vollkommenen Gasen

$$u = \sqrt{\varkappa \frac{p}{\varepsilon}}. \tag{1}$$

Wendet man dagegen auf (14) für unvollkommene Gase die Zustandsgleichung von van der Waals an, indem man aus

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\vartheta$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta$ berechnet und in (14) einsetzt, so erhält man, da

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{R\vartheta}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

ist, für die Schallgeschwindigkeit die Gleichung:

$$u = \sqrt{v^2 \cdot \varkappa\left(\frac{R\vartheta}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right)}$$

$$= \sqrt{\varkappa\left[R\vartheta\left(\frac{v}{v-b}\right)^2 - \frac{2a}{v}\right]} \qquad (15)$$

und weiter

$$\varkappa = \frac{u^2}{R\vartheta\left(\frac{v}{v-b}\right)^2 - \frac{2a}{v}}. \qquad (16)$$

Aus dem Gesagten geht hervor, daß alle direkten Messungen dieser Art in Gasen, welche vom idealen Zustande merklich abweichen, nach der Gleichung (15) verrechnet werden müssen. Leider sind auch diese Untersuchungen im allgemeinen nach der einfachen Laplaceschen Gleichung (1) für die Schallgeschwindigkeit ausgeführt worden, weshalb die so gefundenen Werte vielfach einer Korrektion bedürfen, worauf im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden soll. Ich selbst habe die Gleichung (16) der Berechnung meines $\varkappa$-Wertes für Stickstoff nicht zugrunde gelegt, da ich bei meinen im nächsten Abschnitt kurz erläuterten relativen Messungen als Vergleichsgas Luft benutzte, die doch in ihrer chemischen Zusammensetzung dem Stickstoff ziemlich nahe steht. Dagegen habe ich Gleichung (16) für die absolute Berechnung zweier $\varkappa$-Werte für Luft benutzt (vgl. S. 16, 17).

B. Spezieller Teil.

I. Die Methode der relativen Messung. Ableitung eines $\varkappa$-Wertes für Luft aus den bisherigen Bestimmungen.

Die einfachste und zuverlässigste Untersuchungsmethode zur Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen eines Gases mittels der Schallgeschwindigkeit beruht auf relativen Messungen. Wie schon gesagt, gilt für irgendein Gas, das dem idealen Zustande wenigstens nahekommt, stets die von Laplace[1]) aufgestellte Beziehung zwischen der Schallgeschwindigkeit u des betreffenden als ideal angenommenen Gases und dem Verhältnis seiner beiden spezifischen Wärmen $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$

$$u = \sqrt{\varkappa \frac{p}{\varepsilon}},$$

wo p den Druck und ε die Dichte des Gases bedeuten. Hieraus ergibt sich

$$\varkappa = u^2 \cdot \frac{\varepsilon}{p} = \nu^2 \cdot \lambda^2 \frac{\varepsilon}{p},$$

da sich die Geschwindigkeit, mit welcher sich eine Wellenbewegung in einem Medium fortpflanzt, stets als das Produkt aus der Anzahl ν der Schwingungen in der Zeiteinheit und der Wellenlänge λ dieser Schwingungen ausdrücken läßt. Zur Bestimmung von $\varkappa$ wäre in diesem Falle also außer der Dichte des Gases und dem Druck, unter welchem es steht, beides leicht bestimmbare Größen, noch die Messung der Wellenlänge des Tones in dem zu untersuchenden Gase

[1]) vgl. S. 3 Anm. 4.

und die genaue Feststellung seiner Schwingungszahl zu berücksichtigen. Hierbei würde die schwierigste Aufgabe in der exakten Bestimmung der Schwingungszahl des benutzten Tones zu suchen sein. Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen durch relative Messungen, bei denen sich auch leicht der Druck p eliminieren läßt. Man mißt die Wellenlängen eines und desselben Tones, dessen unbekannte Schwingungszahl ν sei, in zwei verschiedenen Gasen von der Dichte ε_1 bezw. ε_2, welche sich unter demselben Druck p befinden. Auf beide Gase läßt sich die obige Laplacesche Gleichung anwenden, die, wenn man die verschiedenen Größen mit den entsprechenden Indizes versieht, dann folgende Formen annimmt:

$$\varkappa_1 = \nu^2 \lambda_1^{\,2} \frac{\varepsilon_1}{p}$$

$$\varkappa_2 = \nu^2 \lambda_2^{\,2} \frac{\varepsilon_2}{p} .$$

Man erhält, wenn man die mit dem Index 2 bezeichneten Größen auf das Vergleichsgas, z. B. Luft, dessen $\varkappa$ hierbei als bekannt vorausgesetzt werden muß, bezieht, durch die Division der beiden Gleichungen als Verhältnis der spezifischen Wärmen des zu untersuchenden Gases

$$\frac{c_p}{c_v}_1 = \varkappa_1 = \varkappa_2 \frac{\lambda_1^{\,2} \cdot \varepsilon_1}{\lambda_2^{\,2} \cdot \varepsilon_2} . \qquad (17)$$

Auf dieser Gleichung basieren die meisten in neuester Zeit gemachten Untersuchungen dieser Art. Diese Methode ist, wie die letzte Gleichung auf den ersten Blick zeigt, unabhängig von der Schwingungszahl ν des benutzten Tones und dem Druck p, vorausgesetzt natürlich, daß diese Größen für beide Gase denselben Wert haben, was sich leicht erreichen läßt. Dabei muß natürlich auch, wenn die Gleichung diese einfache Form behalten soll, für beide Gase dieselbe Temperatur t gelten, auf welche die Dichten ε_1 und ε_2 bezogen sind. Bei verschiedenen Temperaturen würde die Gleichung die Form

$$\varkappa_1 = \varkappa_2 \frac{\lambda_1^2 \cdot \varepsilon_1}{\lambda_2^2 \cdot \varepsilon_2} \cdot \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1}$$

annehmen, wo ε_1 und ε_2 die Dichte bei 0^0 C und α der allgemeine Ausdehnungskoeffizient der Gase bedeuten.

Will man nun nach Gleichung (17) verfahren, um das Verhältnis der spezifischen Wärmen eines Gases zu bestimmen, so ist das Verhältnis der Wellenlängen $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ der in beiden Gasen durch ein und denselben Ton erzeugten stehenden Schwingungen durch Messung der einzelnen Wellenlängen festzustellen, das Verhältnis $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ der Dichten beider Gase durch Rechnung zu finden, und ferner muß das Verhältnis $\varkappa_2$ der spezifischen Wärmen des Vergleichsgases bekannt sein. Am einfachsten gestaltet sich dabei die Verwendung von atmosphärischer Luft als Vergleichsgas, welche ich auch bei der im folgenden Abschnitt in ihren Einzelheiten näher beschriebenen Versuchsanordnung benutzt habe, weil gereinigte atmosphärische Luft überall leicht zu erhalten ist, und vor allen Dingen, weil das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Luft Gegenstand einer großen Anzahl von Untersuchungen gewesen ist, so daß man von dem aus einer größeren Anzahl zuverlässiger Untersuchungen berechneten Mittelwert für $\varkappa_{\text{Luft}}$ mit einiger Berechtigung behaupten kann, daß er dem tatsächlichen Wert außerordentlich nahe kommt.

Von den zahlreichen aus der gesamten Literatur zusammengestellten $\varkappa$-Werten für Luft — es handelt sich dabei um etwa 30 Forscher — habe ich zur Berechnung eines Mittelwertes 8 Werte ausgewählt, welchen nach dem augenblicklichen Stande der Wissenschaft wohl die größte Zuverlässigkeit zuzuschreiben ist. Diese 8 Werte sind in folgender Tabelle, mit den Namen der betreffenden Forscher versehen, zusammengestellt. Dem unter Nr. 1 angeführten,

von Röntgen[1]) 1873 gefundenen Wert legt R. Partington[2]) zwar keine Bedeutung mehr bei, doch glaubte ich, diesen Wert nicht ohne weiteres verwerfen zu dürfen. Ebenso glaubte ich, den unter Nr. 2 verzeichneten Wert von H. Kayser,[3]) welcher zwar auch eine erhebliche Abweichung von den übrigen Werten aufweist, nicht unberücksichtigt lassen zu dürfen. Kayser gibt die Schallgeschwindigkeit in Luft zu $u = 33250$ cm/sec an und berechnet daraus $\varkappa = 1{,}4106$. Die dritte Rubrik der Tabelle gibt die der Untersuchung zugrunde liegende Methode an, während die 6. Kolumne die $\varkappa$-Werte teilweise mit kleinen Korrekturen enthält, wie sie zur definitiven Berechnung des Mittelwertes benutzt worden sind. Diese Korrekturen der $\varkappa$-Werte beruhen auf dem Umstande, daß wir es bei Luft nicht mit einem idealen Gase zu tun haben, welches der allgemeinen Zustandsgleichung $pv = R\vartheta$ unterworfen ist, sondern mit einem Gase, dessen Zustand durch eine Beziehung zum Ausdruck gebracht wird, wie sie von van der Waals, Berthelot u. a. aufgestellt worden ist. Die in der Tabelle unter Nr. 4—6 angeführten Werte sind bereits vor mir, soweit nötig, von J. R. Partington[4]) mittels der Berthelotschen Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT$$

umgerechnet worden, wo

$$a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_k^3}{p_k} \quad \text{und} \quad b = \frac{v_k}{4}$$

sind, und p_k, v_k, T_k die kritischen Daten bedeuten.

---

[1]) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. 1873 Bd. 148 S. 603.

[2]) J. R. Partington, Phys. Zeitschr. 1913 14. Jahrg. Nr. 20 S. 969.

[3]) H. Kayser, Wied. Ann. 1877 Bd. 2 S. 240.

[4]) J. R. Partington, Phys. Zeitschr. 1913 14. Jahrg. Nr. 20 S. 969.

Den erst kürzlich von Höhne[1]) veröffentlichten Wert habe ich selbst nach der von Nernst[2]) angegebenen Gleichung

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\varkappa-1}{\varkappa}} = \frac{T_1}{T_2}(1+a) \qquad (18)$$

umgerechnet, wo

$$a = \frac{27}{32}\cdot\frac{p_1+p_2}{p_k}\cdot\left(\frac{T_k}{T_1+T_2}\right)^3$$

ist. Durch logarithmische Reihenentwicklung läßt sich Gleichung (18) in die Form überführen

$$\varkappa = \varkappa^1\cdot\left[1+(\varkappa-1)\cdot a\right],$$

wo $\varkappa^1$ den nach der einfachen Laplaceschen Gleichung (1) berechneten Wert für das Verhältnis der spezifischen Wärmen bedeutet.

Schließlich habe ich noch über die Berechnung des unter Nr. 7 in der Tabelle angeführten Wertes folgendes zu bemerken:

Zur Verfügung stand mir hierzu der von M. Thiesen[3]) in der physikalisch-technischen Reichsanstalt bestimmte Wert der Schallgeschwindigkeit in Luft bei 0° C und Atmosphärendruck $u = 33192$ cm/sec, aus welchem H. Everts[4]) das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Luft berechnet hat und mit $\varkappa = 1{,}4064$ angibt. Ich selbst erhielt für dieses Verhältnis nach der einfachen Laplaceschen Gleichung $\varkappa = u^2\,\frac{\varepsilon}{p}$ den Wert 1,4058, wo $p = 1013300$ Dyn/cm²[5]) und $\varepsilon = 0{,}001293$[6]) gesetzt sind.

[1]) Erich Höhne, Diss. Breslau 1913.

[2]) W. Nernst, Theoretische Chemie 7. Aufl. 1913 S. 245; J. R. Partington, Phys. Zeitschr. 1913 Bd. 20 S. 971.

[3]) M. Thiesen, Ann. d. Phys. 1908 Bd. 25 S. 520.

[4]) H. Everts, Diss. Marburg 1911 S. 23.

[5]) Friedr. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 11. Aufl. 1910 S. 131.

[6]) Daselbst S. 702.

Berechnet man $\varkappa$ dagegen nach der in Abschnitt A II abgeleiteten Formel (16)

$$\varkappa = \frac{u^2}{R\vartheta\left(\frac{v}{v-b}\right)^2 - \frac{2a}{v}},$$

in der die Zustandsgleichung von van der Waals berücksichtigt ist, so erhält man $\varkappa = 1{,}4086$. Zur Kontrolle seien hier auch die für diese Berechnung benutzten Größen zahlenmäßig angegeben:

$u = 33192$ cm/sec,

$v = \frac{1}{\varepsilon} = 773{,}4$ ccm (1 g),

$p = 1013300$ Dyn/cm^2,

$R\vartheta = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$,

$\vartheta = 273^0$ abs.,

$a = 1631 \cdot 1013300$, bezogen auf $p = 1$ Dyn/cm^2 als Druckeinheit,

$b = 1{,}342$

aus den für Stickstoff und Sauerstoff von Guye u. Friedrich[1]) berechneten Werten a und b nach dem Prozentgehalt der Luft ($79\,\%$ N_2 und $21\,\%$ O_2) berechnet.

In gleicher Weise wie der Wert von Thiesen wurde auch der unter Nr. 2 verzeichnete Wert von H. Kayser nach Gleichung (16) einer Korrektur unterzogen. Sodann wurde aus den beiden Werten 1 und 2 der Mittelwert 1,4067 gebildet und dieser für die Berechnung des Gesamtmittels wie die Werte 3—8 einfach, also jede dieser beiden ältesten Bestimmungen, bei denen noch nicht so vollkommene Apparaturen zur Verfügung standen, den andern gegenüber mit halbem Gewicht eingesetzt. Als Gesamtmittel ergibt sich dann:

$$\varkappa_{\text{Luft}} = 1{,}4045.$$

[1]) Winkelmann, Handb. d. Phys. III. Wärme S. 857.

Tabelle II.

Nr.	Forscher	Methode	Temp.	$\varkappa_1$	$\varkappa_{\text{Korr.}}$
1	Röntgen	Clém. und Désormes	18°	1,4053	1,4053
2	Kayser	Schallgeschwindigkeit	—	1,4106	1,4134
3	Lummer und Pringsheim	Clém. und Désormes	15°	1,4025	1,4025
4	Makower	dto.	17°	1,4010	1,4020
5	Moody	dto.	25°	1,4011	1,4021
6	Partington	dto.	20°	1,4022	1,4032
7	Höhne	dto.	16—20°	1,4023	1,4035
8	Thiesen	Schallgeschwindigkeit	0°	1,4058	1,4086

Mittelwert $\varkappa_{\text{Luft}} = 1{,}4045$.

II. Die benutzte Apparatur.

a) Die Meßapparatur.

Für meine Untersuchungen baute ich mir eine Apparatur nach dem Vorbilde der schon vor mir von W. Küpper[1]) zu seinen Versuchen benutzten Apparatur, die zwar noch im Institut vorhanden, aber von R. Ludwig[2]) bereits übernommen war. Ich stellte daher eine neue Ausführung her und verwandte wie dort ein Glasrohr von ca. 7 cm äußerem Durchmesser und 83 cm Länge, das an seinen Enden auf zwei 6,2 cm im Durchmesser betragende und 17 cm lange Messingrohre fest aufgekittet war. Unter diesen Messingrohren befanden sich je zwei an ihrer oberen Fläche halbkreisförmig ausgefräste Holzklötze als Lager, die mit dem Montierbrett fest verschraubt waren und durch je einen über die obere Hälfte der Messingrohre greifenden halbkreisförmigen Messingbügel eine unverrückbare Lage der Messingrohre gewährleisteten. Die Messingrohre hatten möglichst nahe an ihren äußeren Enden eine kleine 1 cm weite kreisförmige Durchbohrung, auf die ein zylindrisches

[1]) W. Küpper, Diss. Marburg 1912; W. Küpper, Ann d. Phys. 1914 Bd. 43 S. 905; s. a. d. Fig. daselbst.

[2]) R. Ludwig, Diss. Marburg 1913.

Ansatzstück aus Messing aufgelötet war, welches die Verbindung der Meßröhre mit dem gläsernen Gasleitungssystem herstellte.

Zur Erzeugung der Wellen in der Meßröhre war an deren einem Ende ein Präzisionstelephon von 200 Ohm Widerstand von Siemens & Halske angebracht. Dieses Telephon war mit den dazugehörigen 5 Schrauben, welche für gewöhnlich mittels eines Holzringes die Membran spannen, mit einem an das Ende des einen Messingrohres gelöteten trichterförmig ausgebohrten Messingring fest verschraubt. Zwecks besserer Dichtung legte ich zwischen den gut ebengeschliffenen Messingring und die Membran des Telephons noch einen 1 mm dicken und etwa 5 mm breiten Gummiring und versah diese wie alle übrigen Verbindungsstellen noch mit einer Schicht elastischem Asphaltkitt,[1]) der in flüssigem Zustande aufgetragen wurde.

In das an dem anderen Ende der Meßröhre befindliche Messingrohr war mittels eines sauber geschnittenen Gewindes eine 1,3 cm dicke Zinkplatte eingeschraubt, die in der Mitte eine kreisförmige Durchbohrung von 2 cm Durchmesser aufwies. Auf diese Zinkplatte war nach außen hin ein 2 mm starkes, 35 cm langes Messingrohr von 2,5 cm äußerem Durchmesser zentral auf die Durchbohrung passend aufgelötet, in das zwei Führungsringe von 1,5 cm innerem Durchmesser eingelötet waren. Durch die Führungsringe war ein 150 cm langes verschiebbares, feinpoliertes Messingrohr von 1,5 cm äußerem Durchmesser geführt, an dessen einem Ende, innerhalb der Meßröhre mittels einer aufgelöteten Messinggabel ein gewöhnliches Mikrophon, ebenfalls von Siemens & Halske bezogen, mit einer Membran aus Retortenkohle befestigt war. Dieses Mikrophon hatte den Zweck, die von dem Telephon ausgesandten Schall-

[1]) Rezept von E. Hochheim: 40% Bienenwachs, 45% Kolofonium, 10% Asphalt, 5% Paraffin; s. Diss. Marburg 1908: Dielektrizitätskonstante von Helium.

wellen aufzufangen. Der äußere Kontakt des Mikrophons war durch die Lötstellen mit dem verschiebbaren Messingrohr, dem Stempel, verbunden, während der innere Kontakt mit einem gut isolierten, durch das luftdicht abgeschlossene Stempelrohr geführten Draht in Verbindung stand. Gespeist wurde das Mikrophon durch ein Zink-Kohle-Element (Leclanché) von ca. 1,5 Volt Spannung. In den Stromkreis war sodann noch ein Stöpselrheostat eingeschaltet, um die beim Verschieben des Stempelrohres, das ja auch gleichzeitig als Zuleitung mitdiente, unvermeidlich auftretenden Nebengeräusche zu beseitigen, die beim Abhören sich sehr störend bemerkbar machten, ferner eine kleine Induktionsspule, wie sie im Posttelephonbetrieb verwendet wird, als Umformer, an die sekundär das Telephon zum Abhören angeschlossen war. Am äußeren Ende des Messingrohres, welches zur Führung des Stempels diente, war der Abschluß der Meßröhre gegen die äußere Atmosphäre durch eine Stopfbüchse bewirkt, welche mit Werg und Hahnfett so gestopft war, daß sie bei guter Dichtung noch eine leichte Verschiebung des Stempelrohres gestattete.

Am äußersten Ende des Stempelrohrs war, mit diesem fest verschraubt, nach dem Vorbilde der von M. Robitzsch[1]) eingeführten Meßvorrichtung ein starkes, 8 cm langes seitliches Ansatzstück aus Messing angebracht, welches eine hölzerne, zum Stempelrohr parallel verlaufende Meßlatte von 110 cm Länge hielt, die infolgedessen genau dieselben Bewegungen wie der Stempel ausführte. Die Meßlatte lief außerdem noch in einer neben der Meßröhre auf dem Montierbrett angebrachten Führung, an welcher gleichzeitig eine mit einer scharfen Kante versehene Messingfeder befestigt war, um die Verschiebungen der Meßlatte auf einem mit dieser fest verbundenen Kartonstreifen durch fein geritzte,

[1]) M. Robitzsch, Diss. Marburg 1910; Ann. d. Phys. 1912 Bd. 38 S. 1030.

vertikale Striche zu markieren. Dieser Kartonstreifen wurde, um Verwechslungen vorzubeugen, vor jedem Versuch durch einen neuen ersetzt.

Da ich relative Messungen zu machen hatte, so befand sich eine zweite in Abmessungen und Material der ersten vollkommen gleiche Meßröhre zur Aufnahme des Vergleichsgases auf der anderen Längsseite des Tisches parallel zur ersten. Der Abstand der beiden Meßröhren betrug nur etwa 50 cm, so daß die Umgebung beider Röhren und damit diese selbst stets die gleiche Temperatur aufwiesen. In den teilweise für beide Röhren gemeinschaftlichen Stromkreisen waren in geeigneter Weise Kontakte angebracht, welche es ermöglichten, in jeder Meßröhre einzeln Schallwellen zu erzeugen.

b) Der Tongenerator.

Die an den Enden der beiden Meßröhren angebrachten Telephone, welche die Schallwellen in den Meßröhren hervorrufen sollten, mußten durch einen Wechselstrom von möglichst konstanter Intensität und Schwingungszahl in Erregung versetzt werden. Dies kann dadurch erreicht werden, daß man die Schallwellen eines konstanten Tones auf die Membran eines Mikrophons treffen läßt, welches mit dem Telephon primär gekuppelt ist. Dabei stößt man auf die Schwierigkeit, einen Dauerton von konstanter Tonhöhe und Intensität zu erzeugen. Von tonerzeugenden Vorrichtungen mannigfachster Art gibt F. Auerbach[1]) eine ausführliche Zusammenstellung. Als brauchbar erwiesen haben sich bisher Pfeifen und Lochsirenen, letztere besonders für absolute Messungen, da die Schwingungszahl des Tones sich leicht als das Produkt aus der Zahl der Umdrehungen und der Löcher berechnen läßt. Ferner fanden Saitenunterbrecher, das sind Stahlsaiten in Verbin-

[1]) Winkelmanns Handb. d. Phys. Bd. 2 S. 147.

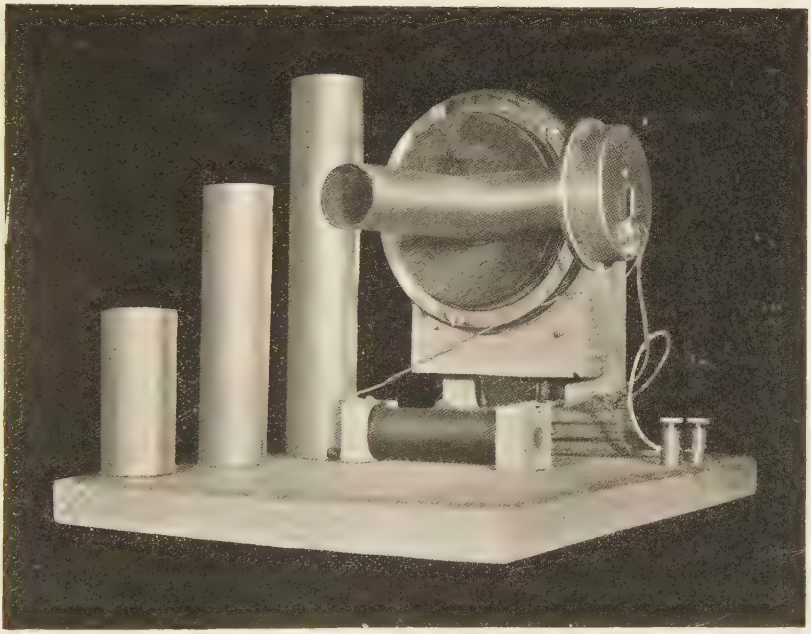
dung mit einem Elektromagneten, vielfach erfolgreiche Anwendung. Diese Art der Tonerregung war auch im hiesigen Institut bisher bei ähnlichen Untersuchungen[1]) verwandt worden. Sie zeichnet sich ganz besonders durch mannigfache Variation der Tonhöhe aus, die durch beliebige stärkere oder schwächere Anspannung der Stahlsaite hervorgerufen werden kann. Weniger vorteilhaft war hierbei, wenigstens wie diese Methode bisher im hiesigen Institut angewandt wurde, der große Stromverbrauch, der zur Speisung des starken Elektromagneten erforderlich war. Da die Akkumulatorenbatterie des Instituts durch den Betrieb eines solchen Saitenunterbrechers (R. Ludwig) bereits stark in Anspruch genommen war, so sah ich mich genötigt, hauptsächlich aus Sparsamkeitsrücksichten einen Tongenerator ausfindig zu machen, der billiger arbeitete und dabei doch die Vorzüge der sonst brauchbaren Generatoren besaß.

Ich wurde dabei auf eine gegenseitige Erregung von Telephon und Mikrophon verwiesen, wie sie F. Richarz in seiner allgemeinen Vorlesung über Experimentalphysik im Abschnitt „Elektrizität“ schon seit langer Zeit als Demonstrationsversuch vorzuführen pflegte. Es handelt sich hierbei um ein mit einem Mikrophon durch ein kleines Induktorium gekuppeltes Telephon, das sich dem Mikrophon gegenüber befindet. Durch gegenseitige Erregung wird das Telephon zum Tönen gebracht. Dabei ist der Übelstand zu vermerken, daß die Konstanz der Schwingungen, also die Tonhöhe, außerordentlich abhängig ist von der Entfernung und der gegenseitigen Lage des Telephons und des Mikrophons. Diese äußerst große Inkonstanz der Tonhöhe hat Prof. A. Larsen[2]) zu beseitigen verstanden,

---

[1]) K. H. Küster, Diss. Marburg 1911; W. Küpper, Diss. Marburg 1912; R. Ludwig, Diss. Marburg 1913.

[2]) Elektrotechnische Zeitschr. 1911, 23. März S. 284/85.



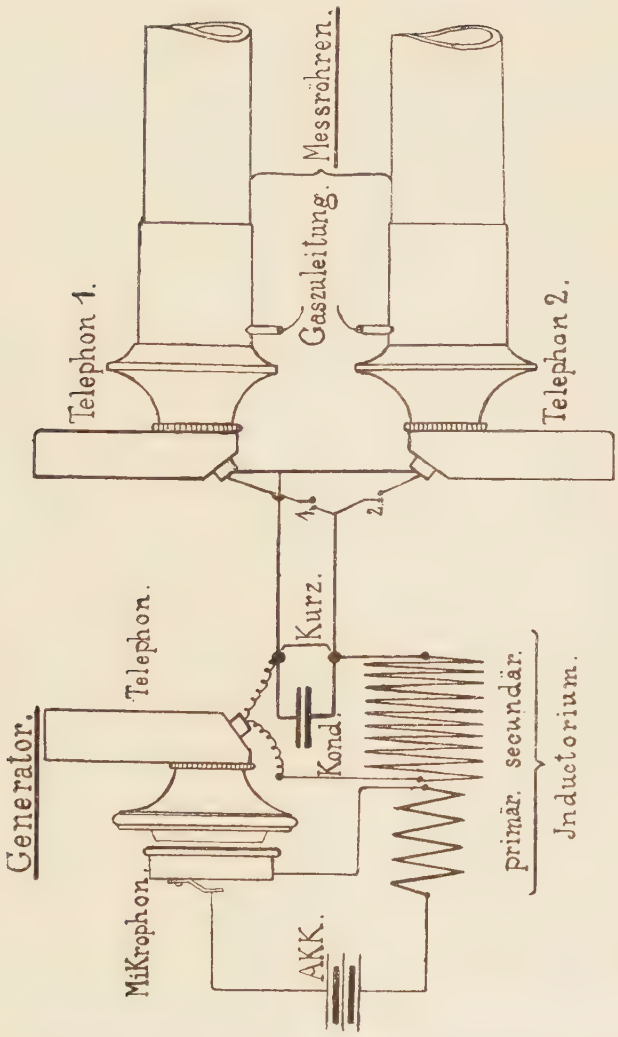
indem er Mikrophon und Telephon fest montierte und durch Röhrenansatz am Telephon ganz bestimmte Luftmassen zum Mitschwingen zwang. Larsen hatte nämlich bei der Untersuchung der Schwingungen von Telephonmembranen bemerkt, daß diese Schwingungen von der Gestalt und der Größe der mitschwingenden Luftmassen außerordentlich abhängig sind. Der so entstandene „akustische Wechselstromerzeuger mit regulierbarer Periodenzahl für schwache Ströme“ des Prof. A. Larsen wird durch die A. G. Dansk Telegrafonfabrik in Kopenhagen fabrikmäßig hergestellt und für den Preis von ca. 125 Mk. in den Handel gebracht. Leider gestattete die starke Belastung des zu knappen Institutsetats nicht die Anschaffung dieses Apparates.

Ich baute mir daher selbst einen Tongenerator nach Art des von A. Larsen konstruierten, wobei mir der in der genannten Elektrotechnischen Zeitschrift von Prof. Larsen erschienene Artikel ausgezeichnete Richtlinien bot. In einem passenden Holzgestell befestigte ich ein einfaches Telephon, wie die zu den Meßröhren gebrauchten, aufrecht stehend, so daß die Membran eine vertikale Stellung hatte. In der Öffnung des über die Membran geschraubten Holzringes befestigte ich ein 10 cm langes zylindrisches Messingrohr von gleichem Durchmesser, 2,4 cm, wie die Öffnung. An dieses Rohr war auf eine seitliche Durchbohrung dicht vor dem Telephon ein zweites Rohr von gleichem Durchmesser und 3,8 cm Länge rechtwinklig und horizontal angelötet, das sich am Ende zu einer Kapsel von 5,9 cm Durchmesser erweiterte, in welche ein gewöhnliches Mikrophon mit einer Membran aus Retortenkohle eingelötet war; vgl. die photographische Aufnahme. Dieses Mikrophon war mit dem Telephon durch eine kleine Induktionsspule mit 0,8 Ohm Widerstand in der primären und 200 Ohm Widerstand in der sekundären Wickelung gekuppelt. In den sekundären Stromkreis — Transformator, Telephon, Transformator — waren 2 Klemmen eingebaut. Schloß man die Klemmen kurz, so war der Generator für

sich als Tonquelle zu benutzen. Legte ich an die Klemmen die Leitung der Meßröhrentelephone (1 und 2), so wurden diese zum Tönen erregt. Parallel zu dieser Leitung hatte ich noch einen Papierkondensator geschaltet, wodurch ich eine bessere Konstanz der Intensität des Tones erzielte und damit ein plötzliches Umschlagen in die höhere oder tiefere Oktave oder völliges Aussetzen des Tones verhinderte. Der primäre und der sekundäre Stromkreis zeigen schematisch und getrennt gezeichnet, nebenstehendes Bild:

Auf das senkrecht zur Membranebene des Generatortelephons befestigte Rohr ließen sich auswechselbare Ansatzrohre (s. photographische Aufnahme) von 2,4 cm inneren Durchmesser und einer Länge von 16 cm bezw. 11 cm bezw. 6 cm aufsetzen, wodurch mannigfache Variationen der Tonhöhe hervorgerufen werden konnten. Ich muß bemerken, daß sich die Variation der Tonhöhe infolge Verschiebung der Ansatzrohre und dadurch bewirkte Änderung der Wellenlänge nicht so stetig vollzog wie bei dem Larsenschen Generator. Die Variation der Tonhöhe meines Generators bewegte sich überhaupt in engeren Grenzen als die des aus der Kopenhagener Fabrik bezogenen Generators, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß ich ein einfaches Telephon mit einseitigem Rohransatz benutzte, während Larsen ein nach beiden Seiten mit Rohransätzen versehenes Dosentelephon verwandt hatte. Diese engere Begrenzung der Variationsfähigkeit ließ sich auch dadurch nicht vollständig beseitigen, daß ich nach Larsens Vorbild den hinter der Telephonmembran befindlichen Hohlraum bis auf etwa 2 mm mit Paraffin ausgoß, so daß die Pole des Hufeisenmagneten nur noch eben daraus hervorragten. Allerdings gelang es mir dadurch, eine eigentümliche Unreinheit des Tones zu beheben, welche sich vorher sehr unangenehm bemerkbar gemacht hatte.

Mein Generator eignete sich für meine Zwecke ganz besonders gut bei Benutzung ohne Ansatzrohr, wobei die



Periodenzahl ca. 1300 pro sec. betrug. Es ergab sich dann in den Meßröhren eine Wellenlänge von ca 25 cm. Bei dieser Tonhöhe waren die Maxima und Minima in den Meßröhren bei weitem am besten ausgeprägt, was wohl auch

mit der Eigenschwingung der Telephonmembranen zusammenhängt. Ich betrieb dabei den Generator mit einem Akkumulator von 2 Volt Spannung und konnte die Tonintensität durch Anlegen von weiteren 2 Volt noch erheblich verstärken. Ich erzielte auch mit diesen größeren Tonintensitäten gute Messungen; die geringe Ausdehnung der Maxima- und Minimastellen wurde dadurch nicht beeinträchtigt.

Hinweisen möchte ich noch auf eine Eigentümlichkeit des so konstruierten Tongenerators, die ich auch bei dem in der Kopenhagener Fabrik erzeugten Apparat bemerkt habe: Beim Wechseln der Pole des das Mikrophon speisenden Akkumulators tritt eine erhebliche Änderung der Tonhöhe ein. Über die Ursache dieser Eigenart habe ich weitere Untersuchungen nicht angestellt und kann sie daher auch nicht erklären. Ebenso habe ich über die Größe der so verursachten Änderung der Tonhöhe keine Feststellungen gemacht, es war jedenfalls keine Oktave. Ich benutzte den Generator bei meinen Messungen stets nur in einer ganz bestimmten Polschaltung, da ich durch langwieriges Ausprobieren gefunden hatte, daß bei umgekehrter Polschaltung die für die Messung wichtigen, scharf ausgeprägten Obertöne[1]) nicht genügend zum Ausdruck kamen.

Es ist beabsichtigt, diese Erscheinungen weiter zu verfolgen.

III. Die benutzten Gase:

a) Stickstoff[2]).

1. Darstellung.

Zur Darstellung chemisch reinen Stickstoffs sind die Methoden der Stickstoffgewinnung aus der Luft, selbst aus flüssiger Luft durch fraktionierte Destillation völlig un-

[1]) K. H. Küster, Diss. Marburg 1911 S. 27; W. Küpper, Diss. Marburg 1912 S. 30; W. Küpper, Ann. d. Phys. 1914 Bd. 43 S. 905.

[2]) Die in diesem Abschnitt angegebenen Quellen und Zitate sind z. T. aus Abegg, Handb. d. Chem. entnommen.

brauchbar, da der so erhaltene Stickstoff stets noch mindestens 1 % Argon und andere inerte Gase enthält, wovon man ihn bisher noch nicht hat befreien können. So schreibt z. B. auch O. Dammer[1]) über Stickstoffdarstellung „reiner, argonfreier Stickstoff kann nur aus seinen Verbindungen erhalten werden". Für die vorliegende Untersuchung war es daher auch von vornherein ausgeschlossen, Stickstoff zu verwenden, der in Stahlbomben käuflich zu beziehen ist, da dieser Stickstoff stets, weil in großen Mengen dargestellt, nach der einfachsten und billigsten Methode — d. h. aus Luft — gewonnen wird.

Für die Darstellung reinen Stickstoffs auf chemischem Wege, also aus seinen Verbindungen, sind verschiedene Methoden bisher zur Anwendung gekommen, welche fast sämtlich auf dem Zerfall von Ammoniumnitrit durch Erwärmung beruhen, der sich kurz durch die Gleichung

$$NH_4\,NO_2 = N_2 + 2\,H_2\,O \qquad (1)$$

ausdrücken läßt.

Da das Ammoniumnitrit ein nicht sehr beständiger Körper ist, so wird es nach den meisten Rezepten für die Gewinnung chemisch reinen Stickstoffs bei dieser Gewinnung selbst erst aus Ammoniumsalz und Alkalinitrit dargestellt und zerfällt dann sofort in statu nascendi. Dieser Vorgang läßt sich etwa durch folgende chemische Gleichung ausdrücken:

$$\left.\begin{aligned} NH_4Cl + NaNO_2 &= NH_4NO_2 + Na\,Cl \\ NH_4NO_2 &= N_2 + 2\,H_2O. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Der so entwickelte Stickstoff enthält meist Spuren von Stickoxyden, welche durch Zusatz von Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$ oder nach v. Knorre[2]) von neutralem K_2CrO_4 zerstört, d. h. in Salpetersäure umgewandelt werden können.

Nach dieser oder ähnlichen Methoden verfuhren vor

---

[1]) Fortschritte der anorganischen Chem. Bd. 4 1892—1902.

[2]) v. Knorre, Die chem. Industr. 1902 Bd. 25 S. 531.

mir im hiesigen Institut auch Everts und Rohlf bei ihrer Darstellung reinen Stickstoffs. Everts verwandte eine verdünnte Lösung von je einem Gewichtsteil KNO_2, NH_4Cl, $K_2Cr_2O_7$ und 5 Teilen H_2O, während Rohlf zunächst von einem Gemisch aus je 10 Teilen $NaNO_2$, NH_4NO_3[1]), $K_2Cr_2O_7$ und 90 Teilen H_2O ausging und, da er hiermit nur stickoxydhaltigen[1]) Stickstoff erhielt, eine einfache Mischung von KNO_2 und NH_4Cl ohne Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ zersetzte,[1]) die nach Lord Rayleigh[2]) einen von Stickoxyden absolut freien Stickstoff ergeben soll.

Ich ging bei der Darstellung des Stickstoffs direkt vom Ammoniumnitrit NH_4NO_2 aus, das sich nach Gleichung (1) in Stickstoff und Wasser zersetzt. Ich benutzte dabei nicht das feste Salz, da die Zersetzung desselben nach Berthelot[3]) sehr leicht explosionsartig erfolgt, sondern verwandte eine reine wäßrige Lösung, welche ich von Kahlbaum, chemische Fabrik, Berlin bezog. Über die Zersetzung des Salzes in wäßriger Lösung sind umfangreiche Untersuchungen ausgeführt worden von Berzelius,[4]) Corenwinder[5]) Arndt,[6]) Veley[7]) und anderen Forschern. Eine kurze Erläuterung dieser Arbeiten befindet sich in Abegg, Handb. der anorganischen Chemie III, 3 S. 304 ff., worauf hier nur verwiesen werden kann. Ich benutzte eine Kochflasche von nicht allzu großen Dimensionen (ca. $^1/_2$ l Inhalt), welche in einem Sandbade erhitzt werden konnte und in deren Hals ein Tropfentrichter eingesetzt war. In den Hals der Flasche war ferner seitlich ein Glas-

---

[1]) vgl. S. 5.

[2]) M. W. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen S. 47.

[3]) Berthelot, Compt. rend. 1874, 78 p. 102.

[4]) Berzelius, Gilb. Ann. 1812 Bd. 40 S. 206.

[5]) Corenwinder, Ann. d. chim. et de phys. 3. Serie 1849, 26 p. 296.

[6]) Arndt, Zeitschr. f. phys. Chemie 1902 Bd. 39 S. 64.

[7]) Veley, Journ. chem. Soc. 1903, 83 S. 736.

rohr eingeschmolzen, das nach Passieren eines Liebigschen Kühlers in einer zweiten größeren Flasche endete, welche als Vorlage diente, um das im Kühler kondensierte Wasser aufzunehmen. Von dem Hals der als Vorlage benutzten Glasflasche führte ein Glasrohr zum Gasometer. Dieser war mit destilliertem Wasser gefüllt, das aus der chemischen Fabrik von Merck, Darmstadt bezogen war und sich als außerordentlich rein erwies. Mir standen zwei Glasgasometer zur Verfügung von je ca. 18 l Inhalt, welche ich vor dem Füllen auf ihre Dichtigkeit geprüft hatte. Nachdem sie mit Wasser gefüllt waren, wurden sie tagelang der saugenden Wirkung einer Wasserstrahlpumpe ausgesetzt, um die vom Wasser absorbierte Luft daraus zu entfernen.

Nachdem ich so alles zur Darstellung des Stickstoffs vorbereitet hatte, erhitzte ich das Sandbad und füllte in den Tropfentrichter ein kleines Quantum der Ammoniumnitritlösung. In die Kochflasche ließ ich zur Zeit immer nur eine ganz geringe Menge der Lösung gelangen, die dann sofort abdunstete und durch das Kühlrohr entwich. 1 kg der Lösung reichte dazu aus, beide Gasometer mit Stickstoff zu füllen, also 40 l Gas darzustellen. Die Entwicklung ging nur ziemlich langsam von statten und nahm zur Füllung beider Gasometer jedesmal ca. 10 Stunden in Anspruch. Zu Beginn der Entwicklung ließ ich das Gas jedesmal ca. $^1/_4$ Stunde lang ins Freie entweichen, um sicher zu sein, daß sämtliche in der Entwicklungsapparatur enthaltene Luft verdrängt war, und stellte erst dann die Verbindung mit dem Gasometer her.

2. Die Reinigung des Stickstoffs.

Der so gewonnene in den beiden Gasometern aufgefangene Stickstoff konnte unter Umständen noch Spuren von Stickoxyden enthalten, welche, bevor ich mit den Messungen beginnen konnte, beseitigt werden mußten. An

dieser Stelle möchte ich kurz Travers[1]) zitieren, der über Stickstoff folgendes sagt:

„Stickstoff, N_2, ist vielleicht eines der am schwierigsten in hohem Reinheitsgrade darzustellenden Gase. Die Hauptschwierigkeit bei der Darstellung reinen Stickstoffs besteht in der Entfernung von Stickoxyd, welches in kleiner Menge bei allen Vorgängen, in welchen Stickstoff das Hauptprodukt bildet, entsteht. Stickoxyd ist ein äußerst dauerhafter Körper und kann nur mittels Durchleitens des Gases durch eine rotglühende Röhre beseitigt werden, welche metallisches Eisen oder Kupfer enthält. Der Gebrauch von Eisen ist abzuraten, da eine Spur Feuchtigkeit, welche in die Röhre hineindringen könnte, die Bildung von Wasserstoff bewirkt".

Auch Gay Lussac[2]) hatte schon festgestellt, daß Metalle erst bei höherer Temperatur durch NO oxydiert werden. Ich griff infolgedessen auf eine Methode zur Reduktion von Gasen durch glühendes Kupfer zurück, welche im hiesigen Institut schon seit längerer Zeit Anwendung findet. Als Verbrennungsrohr benutzte ich ein dickwandiges Kupferrohr, welches den hohen Temperaturen gegenüber widerstandsfähiger war und nicht so stark deformiert wurde wie ein Hartglasrohr. Gleichzeitig konnte die innere Wandung dieses Rohres mit auf die Reduktion des NO einwirken. Gefüllt war das Rohr mit sehr feiner Kupferwolle, welche wegen ihrer feinen Verteilung meiner Ansicht nach dem NO eine genügend große Oberfläche zur Oxydation darbot. Natürlich war dieses Rohr, nachdem es gründlich gereinigt und mit Kupferwolle gefüllt war, längere Zeit bei hoher Temperatur einem kräftigen Wasserstoffstrom ausgesetzt gewesen. Zur Heizung des Verbrennungsrohres bediente ich mich eines Verbrennungsofens

---

[1]) M. W. Travers, Exp. Unters. von Gasen S. 47.

[2]) Ann. de chim. et de Phys. 3. Serie 1848 23, p. 229.

von 35 in einer Reihe angeordneten Bunsenbrennern, der oben durch zwei Reihen Chamotteplatten so abgedeckt war, daß die Temperatur bis zur Rotglut des Kupfers gesteigert werden konnte. Die beiden Enden des Verbrennungsrohres hatte ich mit zwei dünneren U-förmig gebogenen Kupferröhren versehen, welche sich während des Erhitzens des Verbrennungsrohres stets in Eiswasser befanden, um zu vermeiden, daß die Verbindungsstellen des Kupferrohres mit der Glasleitung infolge der hohen Temperatur undicht wurden. Da ich das Gas stets nur mit der außerordentlich geringen Geschwindigkeit von ca. 0,4 cm/sec. durch die Apparatur schickte, so nahm ich an, daß der im Gas noch enthaltene, von den übrigen Reinigungsapparaten noch nicht zerstörte Rest an Stickoxyden vom Kupfer vollständig reduziert würde. Diese Annahme erwies sich nach Öffnung des Verbrennungsrohres als richtig, da nur die im vorderen Teil des Rohres befindliche Kupferwolle oxydiert, während sie in der zweiten Hälfte des Rohres selbst nach vielen Versuchen kaum angegriffen war. Ich möchte an dieser Stelle bemerken, daß Rohlf[1]) es in seinen beiläufigen Bestimmungen für Stickstoff seinerzeit unterlassen hat, den chemisch dargestellten Stickstoff über glühendes Kupfer zu leiten, worauf vielleicht die Abweichung des Rohlfschen $\varkappa$-Wertes zurückzuführen ist.

Vor dem Eintritt in das Verbrennungsrohr mußte das Gas zur Trocknung und ebenfalls zwecks Zerstörung der Stickoxyde noch eine Reihe von Chemikalien passieren, die auch früher schon teilweise von Everts und von Rohlf zur Reinigung des Stickstoffs angewandt worden waren. Es waren dies ein Trockenturm mit Natronkalk und eine Waschflasche mit 30 proz. Kalilauge. Zwischen beiden waren im Gegensatz zur Reinigungsmethode von Everts und von Rohlf eine einfache Waschflasche mit Kalium-

[1]) vgl. S. 5.

bichromat-Schwefelsäure ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) und eine dreifache Waschflasche, ein sogen. Kaliapparat, mit salzsaurer Eisenchlorürlösung ($FeCl_2 + HCl$) statt Ferrosulfatlösung bei Everts und Rohlf eingeschaltet. Ich hatte der Eisenchlorürlösung eine Spur reiner Salzsäure hinzugefügt, da nach Kohlschütter und Kutscheroff[1]) die vom $FeCl_2$ aufgenommene Menge des NO auf Zusatz von Salzsäure steigt, weil dadurch die Anzahl der komplexen Jonen vermehrt wird, mit denen das NO komplex verbunden ist. Auch die dann folgende Flasche mit Kalilauge war eine dreiteilige. Die zur Trocknung des Gases dienenden Chemikalien hatte ich erst ganz am Schluß noch hinter das Verbrennungsrohr eingeschaltet, da sich in diesem unter Umständen noch Spuren von Wasserdampf entwickeln konnten. Es waren dies ein Trockenturm mit Chlorkalzium und eine einfache Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure. Von dieser Waschflasche aus gelangte das Gas in eine Kühlschlange, welche sich mit einer anderen zur Luftleitung gehörigen in ein und demselben Wasserbade befand, damit beide Gase die gleiche (Zimmer-) Temperatur[2]) annähmen, und wurde von dort direkt in die zur Aufnahme des Stickstoffs bestimmte Meßröhre geleitet.

b) Luft.

Als Vergleichsgas benutzte ich, wie gesagt, zu meinen Messungen Luft, da deren für relative Messungen als bekannt vorauszusetzender $\varkappa$-Wert Gegenstand außerordentlich vieler Untersuchungen gewesen ist und daher mit großer Sicherheit als richtig bezeichnet werden darf.[2]) Außerdem ist die atmosphärische Luft das am bequemsten zugängliche Gas und kann sehr leicht von ihren Verun-

[1]) Kohlschütter u. Kutscheroff, Berichte 1904 Bd. 37 S. 3044.

[2]) vgl. Abschnitt B, I.

reinigungen befreit werden. Ich verwandte Luft aus der freien Atmosphäre des Institutsgartens, die ich mittels einer Wasserstrahlpumpe durch ein Röhrensystem mit Reinigungsapparaten sog und vor jedem Versuch lange Zeit die Meßröhre passieren ließ. Zur Beseitigung der groben Verunreinigungen der Luft war ein 25 cm langes Wattefilter eingebaut, durch das sämtliche Staubteilchen zurückgehalten wurden. Hinter dieses Wattefilter war ein 60 cm langes U-Rohr mit Natronkalk zur Absorption des Kohlendioxyds eingeschaltet, und zwecks Trocknung hatte die Luft im Anschluß daran noch einen Trockenturm mit Chlorkalzium und ein Pettenkofersches Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure zu passieren. Von dort gelangte sie durch die schon im Abschnitt B, III a 2 erwähnte Kühlschlange in die für Luft bestimmte Meßröhre. Die Enden der mit festen Chemikalien beschickten Reinigungsapparate, an welchen das Gas diese verließ, waren ebenso wie bei der für den Stickstoff bestimmten Reinigungsapparatur mit einem dichten Filter aus Glaswolle gut verstopft, um mitgerissene Staubteilchen zurückzuhalten. Die so gereinigte Luft entsprach in ihrer Zusammensetzung von Stickstoff, Sauerstoff und Argon in genügender Weise der Luft, welche für die Bestimmungen der benutzten $\varkappa_{\text{Luft}}$-Werte von den verschiedenen Forschern verwendet worden ist, da auch diese nur von Staub, Kohlendioxyd und Wasserdampf befreit war.

IV. Vorversuche.

Den bei weitem langwierigsten Teil der Untersuchung bildeten die vielen Vorversuche, welche notwendig waren, um die beiden an den Enden der Meßröhren befindlichen Telephone aufeinander abzustimmen. Die Höhe des Tones, welchen eine durch Wechselstrom erregte Telephonmembran liefert, steht in enger Beziehung mit der Eigenschwingung der Membran, und diese wiederum ist abhängig von der

Einspannung der Membran. Da letztere mittels der bereits in Abschnitt B, II a erwähnten fünf Schrauben erfolgt, so ist hierdurch ein außerordentlich weiter Spielraum für die Einspannung der Membran gegeben, da schon die geringste Drehung an nur einer der fünf Schrauben eine Spannungsänderung verursachen kann. Andererseits läßt sich, wenn auch nicht die Tonhöhe selbst, so doch wenigstens die Intensität und damit die Klangfarbe des Tones durch die Änderung des Abstandes des auf die Membran wirkenden Magneten von dieser regulieren, wodurch auch das Auftreten bezw. Verschwinden von Obertönen[1]) hervorgerufen werden kann.

Diese Vorversuche, bei denen beide Meßröhren mit reiner Luft gefüllt waren, waren auch insofern von Wichtigkeit, als das Gehör zunächst an die Auffindung der Maxima und Minima sowie die richtige Wahl der darin auftretenden Obertöne[1]) gewöhnt werden mußte. Nur nach langer Übung konnte man sicher sein, das Mikrophon bei ein und derselben Messung stets auf denselben Oberton eingestellt zu haben, was nach mehrwöchentlichem Aussetzen der Versuche nicht mehr sofort gelingen wollte. Auch gestaltete sich das Abhören verschieden schwierig, je nachdem ich einen stärkeren oder schwächeren Strom in den Generator schickte. Vor allen Dingen ermüdete das Ohr schnell, wenn Töne von größerer Intensität abzuhorchen waren. Bei meinen endgültigen Versuchen hatte ich daher nur zwei Volt an den Generator angelegt, wobei ich gerade noch die Garantie hatte, daß dieser nicht mitten in einem Versuche aussetzte oder in eine andere Tonlage umsprang.[2])

---

[1]) K. H. Küster, Diss. Marburg 1911, S. 27; W. Küpper, Diss. Marburg 1912, S. 30; W. Küpper, Ann. d. Phys. 1914 Bd. 43 S. 905 ff.

[2]) vgl. S. 24.

V. Die endgültigen Versuche. Resultat.

Bevor ich einen endgültigen Versuch begann, überzeugte ich mich jedesmal davon, ob die Dichtungsstellen an beiden Meßröhren, besonders an der für Stickstoff bestimmten, noch intakt waren, indem ich beide Röhren mittels der Wasserstrahlpumpe, soweit es in deren Machtbereich stand, auspumpte. Es war mir rein zufällig geglückt, die für den Stickstoff bestimmte Meßröhre noch besser abzudichten als das Kontrollrohr, so daß sie ca. 68 cm Niveaudifferenz im Quecksilbermanometer immerhin kurze Zeit ertrug, was viel bedeuten will, wenn man bedenkt, daß der Innenraum der Röhren an einer Stelle nur durch eine Stopfbüchse gegen die äußere Atmosphäre abgeschlossen war. Bei derartig hochgradigem Auspumpen war größte Vorsicht geboten, damit die Apparatur nicht zertrümmert wurde, indem der Stempel mit dem daran befindlichen Mikrophon sehr leicht durch den Überdruck der äußeren Atmosphäre in die Meßröhre hineingeschleudert wurde. Nachdem ich auf gleiche Weise auch die Luft aus der gesamten Reinigungsapparatur bis zum Gasometerhahn entfernt hatte, ließ ich langsam Stickstoff einströmen. Da ich annehmen mußte, daß, nachdem sich der äußere und der innere Druck ausgeglichen hatten, der in der Meßröhre befindliche Stickstoff immer noch durch geringe Spuren von Luft verunreinigt war, so ließ ich im allgemeinen noch 24 Stunden lang Stickstoff mit außerordentlich geringer Geschwindigkeit [1]) durch das Röhrensystem streichen, um so durch Verdrängung den zu Anfang noch schwach verunreinigten Stickstoff aus der Meßröhre zu entfernen. Der Stickstoff trat dabei kurz nach Passieren der Meßröhre in die freie Atmosphäre aus. Gleichzeitig hatte ich mittels der Wasserstrahlpumpe durch die andere Röhre in schwachem Strome gereinigte Luft

[1]) vgl. S. 31.

gesogen, nachdem auch diese Röhre zu Anfang des Versuchs bis auf ca. 55 cm Quecksilber ausgepumpt und darauf mit reiner Luft gefüllt worden war. Nachdem ich sodann noch die Druckdifferenz in beiden Röhren ausgeglichen — vorher zeigte die an die Wasserstrahlpumpe angeschlossene Röhre ca. 1 cm Unterdruck, die Stickstoffröhre vom Gasometer her etwa ebenso viel Überdruck — und die Hähne an beiden Enden der Meßröhren abgesperrt hatte, nahm ich die Messungen der Wellenlängen vor, die in der auf S. 20 angedeuteten Weise markiert wurden. Von den verschiedenen zur Berechnung der in Tabelle IV aufgeführten Mittelwerte benutzten Reihen lasse ich hier nur die beiden zu Nr. 4 und 5 gehörigen als eine der besten und die schlechteste folgen. Die 1/10 mm sind dabei geschätzt.

Tabelle III.

Versuch 4		Versuch 5	
N_2 λcm	Luft	N_2 $\lambda/_2$ cm	Luft
26,04	25,53	19,23	18,80
26,07	25,51	19,24	18,89
26,06	25,55	19,19	18,80
26,07	25,55	19,31	18,95
Mittelwerte:			
26,06	25,535	19,243	18,86
		$\lambda = 38{,}486$	37,72

Aus den so erhaltenen Mittelwerten der einzelnen Versuche wurde das Verhältnis der spezifischen Wärmen jedesmal nach Gleichung (17) berechnet, worin für die Dichte des Stickstoffs nach Kohlrausch[1]) $\varepsilon_{N_2} = 0{,}9674$ auf die von kohlensäurefreier Luft $\varepsilon_L = 1$ bezogen, gesetzt wurde, während für $\varkappa_2$ der auf S. 18 berechnete Mittelwert $\varkappa_{\text{Luft}} = 1{,}4045$ eingesetzt ist. Aus den in Kolumne 4 der Tabelle IV verzeichneten $\varkappa$-Werten wurde sodann als Gesamtresultat der Untersuchung das arithmetische Mittel

[1]) Fr. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 11. Aufl. 1910 S. 702.

gebildet sowie dessen wahrscheinlicher Fehler berechnet. Sämtliche Versuche wurden bei Zimmertemperntur ausgeführt, die stets zwischen 16 und 20° C schwankte. Eine genauere Angabe der Temperatur erübrigt sich, da eine in so engen Grenzen gehaltene Änderung derselben auf das Resultat ohne Einfluß ist.

Tabelle IV.

$\varkappa_{\text{Luft}} = 1{,}4045.$

Nr.	λ-Luft cm	λ-Stickstoff cm	$\varkappa$-Stickstoff
1	25,58	26,096	1,4141
2	25,83	26,366	1,4158
3	25,654	26,168	1,4137
4	25,535	26,06	1,4151
5	37,72	38,486	1,4145
6	45,192	46,10	1,4139
7	33,344	34,018	1,4142
8	25,86	26,374	1,4132
9	25,70	26,236	1,4160
10	25,588	26,11	1,4147
11	28,018	28,60	1,4158
12	25,322	25,814	1,4120

Mittelwert $\varkappa$-Stickstoff $= 1{,}4144 \pm 0{,}0002$

Der so gefundene Wert für das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Stickstoffs $\varkappa = 1{,}4144$ ist größer als alle anderen bisher experimentell bestimmten Werte, die in Tabelle I zusammengestellt sind.

VI. Die Berechnung des mechanischen Äquivalentes der Wärme unter Berücksichtigung der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

Zum Schluß meiner Abhandlung muß ich nochmals auf die direkte Veranlassung zur Neubestimmung des $\varkappa_{N_2}$-Wertes zu sprechen kommen, die ich schon in der Einleitung kurz erwähnt habe. Es ist dies die Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes. Die Werte für das mechanische Wärmeäquivalent der verschiedenen

Gase Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff wiesen noch vor wenigen Jahren so erhebliche Differenzen auf,[1]) die in Wirklichkeit nicht vorhanden sein dürfen, daß Herr Professor Dr. F. Richarz vermutete, diese Abweichungen beruhten auf der Verwendung ungenauer Werte für die spezifische Wärme c_p und das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ bei der Berechnung des Äquivalents. Es sind daher in den letzten Jahren schon verschiedentlich diese Werte für die erwähnten Gase im hiesigen physikalischen Institut neu bestimmt worden, was bereits eine bessere Übereinstimmung der Werte für das mechanische Äquivalent der Wärme zur Folge hatte. W. Escher[2]) hat bereits vor mir unter der Voraussetzung, daß es sich hierbei nicht um ideale Gase handelt, dieser Berechnung die van der Waalssche Zustandsgleichung zugrunde gelegt und kommt dabei zu der Formel:

$$J = \frac{1}{c_p} \cdot \frac{\varkappa}{\varkappa - 1} \cdot \alpha \cdot v_0 \cdot \left(p + \frac{a}{v^2}\right),$$

auf die ich hier nur verweisen kann.

Unter Verwendung des von M. W. Travers[3]) angegebenen Wertes $\varkappa_{N_2} = 1{,}414$ und des von H. Everts[4]) bestimmten Wertes $c_{pN_2} = 0{,}2429$ findet W. Escher nach obiger Formel für das mechanische Wärmeäquivalent aus den Daten des Stickstoffs den Wert

$$J = 4{,}186 \cdot 10^7 \text{ Erg.}$$

Setze ich für $\varkappa$ dagegen den von mir gefundenen Wert

---

[1]) Helmholtz Bd. 6: Theorie der Wärme, herausgegeben von F. Richarz, S. 196.

[2]) F. Richarz, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturwiss. zu Marburg 1912 S. 147—150 und W. Escher, Ann. d. Physik 1913 Bd. 43 S. 764.

[3]) s. S. 5 Anm. 2.

[4]) s. S. 2 Anm. 1.

$\varkappa_{N_2} = 1{,}4144$ ein, so ergibt sich für das mechanische Aquivalent der Wärme der Wert

$$J = 4{,}193 \cdot 10^7 \text{ Erg} = 427{,}5 \text{ mkg}.$$

Die folgende Zusammenstellung der Werte, welche Herr Professor F. Richarz in dem Sitzungsbericht der Ges. z. Förderung der ges. Naturwissenschaften zu Marburg 1912 S. 145 angibt, zeigt bereits eine gute Übereinstimmung. Den mit „Scheel und Heuse" bezeichneten Wert habe ich selbst nach der obigen von W. Escher aufgestellten Formel unter Berücksichtigung der neuesten von Scheel und Heuse[1]) angegebenen Werte für c_p und $\varkappa$ berechnet,

Luft	427,8 mkg	
Sauerstoff	427,0 „	
Wasserstoff	428,2 „	(Escher)
Stickstoff	426,77 „	(Everts)
„	426,5 „	(Scheel und Heuse)
„	427,5 „	(Rathjen)

Der von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft allgemein angegebene Wert für das mechanische Wärmeäquivalent lautet

$$J = 427{,}2 \text{ mkg},$$

womit der von mir für Stickstoff berechnete recht gut übereinstimmt.

---

[1]) Ann. d. Phys. 1913 Bd. 40 S. 484.

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.

Zum Schluß sei mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. **Dr. F. Richarz,**

für die Anregung zu vorliegender Arbeit sowie für seine meinen Untersuchungen stets freundlichst entgegengebrachte Aufmerksamkeit herzlichst zu danken.

Ferner möchte ich nicht verfehlen,

Herrn Prof. **Dr. F. A. Schulze**

für das große Interesse, mit welchem er meine Arbeiten stets verfolgte, und für seine gütigst erteilten Ratschläge meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

Lebenslauf.

Ich, Johann Heinrich Rathjen, wurde am 12. Mai 1887 zu Bremen geboren als Sohn des Landwirts Joh. Heinrich Rathjen und seiner Ehefrau Anna geb. Meyer. Ich bin evangelischer Konfession und bremischer Staatsangehöriger. Nach Absolvierung einer der bremischen Privatvorschulen und des humanistischen Gymnasiums meiner Vaterstadt, das ich im Herbst 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ, bezog ich die Universität Marburg, um mich dem Studium der Physik, Chemie und Mathematik zu widmen. Ich studierte der Reihenfolge nach an den Universitäten Marburg 3, Tübingen 1, München 1, Tübingen 1, Rostock 2 Semester und wandte mich im Herbst 1911 wieder nach Marburg, wo in der Folgezeit diese Arbeit entstand. Nebenbei absolvierte ich in Marburg einen Turnlehrerkurs, den ich Ostern 1913 mit der staatlichen Turnlehrerprüfung abschloß. Seit Herbst 1913 widme ich mich auch dem Studium der Geographie. Am 27. Mai 1914 bestand ich das mündliche Doktorexamen. Im Juli 1914 wurde von der wissenschaftlichen Prüfungskommission zu Marburg meine Meldung zum Staatsexamen angenommen, doch fühlte ich mich bewogen, in Anbetracht der über das Deutsche Reich hereingebrochenen ernsten Zeit zunächst meine Studien zu unterbrechen und dem Vaterlande meine Kräfte zur Verfügung zu stellen. Augenblicklich stehe ich als Kriegsfreiwilliger im 2. Hannoverschen Feld-Artillerie-Regiment Nr. 26.

Cöln, den 18. Dezember 1914.